

See English Equivalent
US 4,391,937

COLOR-STABLE TITANATE COMPOSITION**Publication number:** JP58071951**Publication date:** 1983-04-28**Inventor:** JIEEMUSU ROBAATO FUARENDAA; ANGERIKA
HAWAADO MATSUKUHEERU**Applicant:** DOW CORNING**Classification:****- International:** C08L83/00; C08K5/00; C08K5/04; C08K5/05;
C08L83/04; C08L83/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08K5/05;
C08L83/04**- European:** C08K5/00; C08K5/00S**Application number:** JP19820174442 19821004**Priority number(s):** US19810308704 19811005**Also published as:**

EP0076630 (A2)

US4391937 (A1)

EP0076630 (A3)

EP0076630 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP58071951

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71951

⑪ Int. Cl.³

C 08 L 83/04

C 08 K 5/05

識別記号

C A F

庁内整理番号

7019—4 J

7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月28日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 色安定性を有するチタネート組成物

⑮ 特 願 昭57—174442

⑯ 出 願 昭57(1982)10月4日

優先権主張 ⑰ 1981年10月5日 ⑱ 米国(US)

⑲ 308704

⑳ 発 明 者 ジェームス・ロバート・フアレ
ンダーアメリカ合衆国ミシガン州サン
フオード・レイクビュー・ドラ
イブ2480㉑ 発 明 者 アンゲリカ・ハワード・マツク
ヘールアメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド・ヘムロック・ストリ
ート706㉒ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー
ションアメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

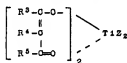
1. 発明の名称

色安定性を有するチタネート組成物

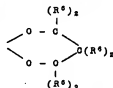
2. 特許請求の範囲

(i) 実質的に水分を除いた条件下において、

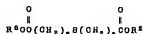
(a) 式



〔式中、

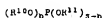
 R^3 は炭素数 1 ～ 18 の一価の炭化水素基であり、 R^4 は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基及び水素か
なる群から選ばれる一価の基であり、 R^5 はそれぞれ炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基 及
び脂肪族炭化水素オキシ基からなる群から選ば
れる一価の基であり、そして Z はそれぞれ炭素数 1 ～ 18 の一価の脂肪族炭
化水素オキシ基及び一価のアシルオキシ基；ヒ
ドロキシ基； $TiOTf$ 結合を形成する二価の炭
素原子からなる群から選ばれる基であり、そして Z が一緒になったときには、式を有するアルカンジオキシ基(ただし、式中の
 R^6 は水素原子及び炭素数 8 以下の一価の脂肪族
炭化水素基からなる群から選ばれる基であつて、
該アルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の合
計数は 18 個以下とする)を形成する)を有す
るキレート化されたチタン化合物と、(ii) 前記のキレート化されたチタン化合物に可
溶性であり、そして

(i) 式

(式中、 R^4 は炭素数 1 ～ 15 のアルキル基で
あり、そして n は 1 ～ 4 の整数である)を有す
るチオアルカン酸のエステル、

(II) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)及びチオジエチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)からなる群から選ばれるジ-tert-ブチルフェノール系化合物、

(III) 式



(ただし、 R^{10} 及び R^{11} は、炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のアルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれ、そしてbは0又は1である)を有するもの、及び式

3

そして水分にさらすと硬化しうるエラストマー性組成物。

(3) 平均式



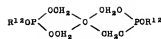
〔式中、

Rはいずれも炭素数1~18の一価の炭化水素基、ハロゲン化した一価の炭化水素基及び一価のシノアルキル基からなる群から選ばれ、 R^1 はいずれも炭素数5以下の一価のハロ脂肪族炭化水素基(ただし、成素に対してαの位置にはハロゲンを含まないものとする)及び一価の脂肪族基からなる群から選ばれ、そしてmは0~5であつて、0~1.99の平均値を有する〕

で表わされる10~20000重量部のシラン又はシラン混合物をさらに含む特許請求の範囲(1)の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はキレート化されたチタン化合物、及び該キレート化チタン化合物を触媒として用いる一



(ただし、 R^{12} は炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のアルキル基である)を有するものからなる群から選ばれた有機ホスファイト、及び

(IV) 前記の(II)と(III)との混合物

からなる群から選ばれた100重量部の(a)に対して1~100重量部の添加剤

とを混合して得られる生成物からなり、ガードナーのカラースケールで測定して13以下の色を有し、そして実質的に水分を除いた条件下で貯蔵される組成物。

(2) ヒドロキシル末強耐蝕ポリシオルガノシロキサン、平均2.01~4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、及び100重量部のヒドロキシル末強耐蝕ポリシオルガノシロキサンに対して0.1~10重量部のキレート化チタン化合物とするのに充分な特許請求の範囲(1)の組成物からなり、水分を除いた条件下において安定であり、

4

包摂性の窒素硬化シリコン系エラストマー組成物に關する。

ある領域に關するキレート化チタン化合物は、一包摂性の窒素硬化シリコン系エラストマー組成物を硬化させる際の触媒として有用であることが認められている。1967年8月1日付発行の米国特許第3,334,067号において、ワイエンベルグ(Weyenberg)は水分の不存在下においては安定であるが、水分にさらすと硬化する組成物を製造する方法を教示している。ワイエンベルグの組成物には、本発明に包含される部族に關するβ-ジカルボニルチタン化合物が含まれている。他のβ-ジカルボニルチタン化合物は、1972年9月5日付でスミス(Smith)らに発行された米国特許第3,689,454号に記載されている。

このようなキレート化チタン化合物を含む一包摂性のシリコンエラストマー組成物は、貯蔵中に色が生じる。使用する充填剤の選択又は使用する顔料に起因して、組成物がその製造時点で着色されていれば、色の変化は目立たないですむ。し

かし、透明又は半透明の組成物が商用製品としては望ましい。そのような場合、貯蔵中に組成物が黄ばむので、キレート化されたチタン酸塩を用いることができない。この黄いくなる現象は、テトラアルコキシチタネートのような他のタイプのチタン酸塩を用いたときには目立たない。しかし、これらのテトラアルコキシチタネートは、製造が困難であるという別の理由によつて好ましくないことがしばしばある。

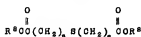
一包装性の塗料硬化シリコン系エラストマー組成物の融剤用に有用な部類に属するキレート化チタン化合物は、ある種の(1)チオアルカン酸のエステル、(2)ジ-tert-ブチルフェノール含有化合物、(3)有根ホスファイト及び(4)前記の(2)と(3)との混合物からなる群から選ばれる融剤をキレート化チタン化合物に加えることにより、シリコンエラストマー組成物が貯蔵中に着色するのを防止することができる。

本発明は、(a) 式

7

該アルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の合計数は18個以下とする)を形成する)を有するキレート化されたチタン化合物と、(b)前記のキレート化されたチタン化合物に可溶性であり、そして

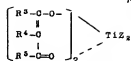
(1) 式



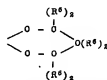
(式中、 R^a は炭素数1~15のアルキル基であり、そしてaは1~4の整数である)を有するチオアルカン酸のエステル、

- (2) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナート)及びチオジエチレン-

9



(式中、 R^3 は炭素数1~18の一侧の炭化水素基であり、 R^4 は炭素数1~18の炭化水素基及び水素からなる群から選ばれる一の基であり、 R^5 はそれぞれ炭素数1~18の炭化水素基及び脂肪族炭化水素オキシ基からなる群から選ばれる一の基であり、そしてZはそれぞれ炭素数1~18の一侧の脂肪族炭化水素オキシ基及び一のアルコキシ基; TiO_2 結合を形成する二価の酸素原子からなる群から選ばれる基であり; またZが一緒になったときには、式

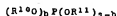


で表わされるアルカンジオキシ基(ただし、式中の R^6 は水素原子及び炭素数8以下の一の脂肪族炭化水素基からなる群から選ばれる基であり、

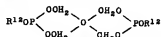
8

ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナート)からなる群から選ばれるジ-tert-ブチルフェノール含有化合物、

(3) 式



(式中の R^{10} 及び R^{11} は炭素数1~18の直鎖又は分枝アルキル基、及びフェニル基からなる群から選ばれ、そしてbは0又は1である)を有するもの、及び式



(式中、 R^{12} は炭素数1~18の直鎖又は分枝アルキル基である)を有するものからなる群から選ばれる有機ホスファイト、及び

(4) 前記の(2)と(3)との混合物

からなる群から選ばれる100重量部の(a)に対して1~100重量部の融剤とを混合して得られる生成物からなり、ガードナーのカラスケールで測定して13以下の色を有する、実質的に水不

を除外した条件下で貯蔵される組成物に関するものである。

また本発明は、ヒドロキシル基で末端封鎖されたポリジオルガノシロキサン、平均2.01〜4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、前記のキレート化チタン化合物(A)及び前記の添加剤(B)からなり、水分を除いた条件下で安定であり、そして水分にさらすと硬化しうる一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物に関するものである。

上記に(A)として記載した部類に属するキレート化チタン化合物は、一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物に燃焼として用いられる。この種のエラストマー組成物は、水分を除いた条件下においては安定であるが、水分にさらした場合、例えば保存チューブから押出して大気さらした際に硬化してシリコンゴムになる。これらのエラストマー組成物の中にはコーキング剤及び添加剤として市販されているものが多い。これらのエラストマー組成物の若干は、透明又は半透明


のシリコンゴムが得られるように製造される。この種の組成物においては、貯蔵中に組成物が種々の程度に黄色化し、そのため硬化させた時に透明又は半透明のシリコンゴムが得られないという問題が生じた。この色が、これらのエラストマー組成物に燃焼として用いるキレート化チタン化合物に起因するものであることはすでに見いだされている。

今回、キレート化チタン化合物、又はキレート化チタン化合物を含むシリコン系エラストマー組成物に、(B)として特定された添加剤を加えることにより、貯蔵中の特色を抑制しうることが発見された。


本発明に有用なキレート化チタン化合物は、一包装性の室温硬化シリコン系エラストマー組成物における燃焼として有用な化合物である。これらのキレート化チタン化合物及びその製法については、1967年8月1日付でワイエンベルグに対して発行された米国特許第3,334,067号、1972年9月5日付でスミス及びハミルトン・

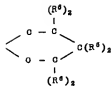
11

ジュニア (Hamilton, Jr.) に対して発行された米国特許第3,689,454号、1973年1月2日付でスミス及びビーズ (Beers) に対して発行された米国特許第3,708,467号、ならびに1974年12月24日付でスミス及びハミルトン・ジュニアに対して発行された米国特許第3,856,839号に記載されている。これらのキレート化チタン化合物の多くは市販されている。

本発明の目的に対し、 R^3 は炭素数1〜18の一個の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、アミル、キシリル、sec-アミル、フェニル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタデシル、アリル及びヘキセニルであつてよい。 R^4 は水素又は炭素数1〜18の一個の炭化水素基、例えば R^3 について例示したものであつてよく、 R^3 と一緒になった場合の R^4 は、それらが結合している炭素原子と共に、式  で表わされるような炭素数12以下の環状炭化水素置換基を形成することができる。 R^5 は R^3 について例示したよう炭素数1

12

〜18の一個の炭化水素基であつてもよいし、又は炭素数1〜18の脂肪族炭化水素アルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、アリルオキシ、プロポキシ、tert-ブトキシ、ヘキソキシ、sec-アミルオキシ及びオクタデシルオキシであつてよい。 R^6 は炭素数1〜18の一個のヒドロカルボキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、アリルオキシ、プロポキシ、tert-ブトキシ、ヘキソキシ、シクロヘキソキシ、sec-アミルオキシ及びオクタデシルオキシ；炭素数1〜18の一個のアシルオキシ基、例えば $\text{CH}_3\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}-$ 及び $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ ；ヒドロキシル基；Ti-O-Ti  結合を構成する二個の炭素原子であつてよく、また R^6 が一掃になつたときには、式



(式中のR⁸は水素原子であつてもよいし、炭素数8以下の一つの脂肪族炭化水素基であつてもよい)で表わされるアルカンジオキシ基を形成する。このアルカンジオキシ基に含まれる炭素原子の総数は18個以下である。前記の一つの脂肪族炭化水素基は、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、アミル、ヘキシル、オクタールのようなアルキル基; ビニル、アリル、n-ヘプテニルのようなアルゲニル基; ならびにシクロペンチル、1-シクロヘキセニル及び3-メチル-1-シクロヘキセニルのようなシクロアルキル基であつてよい。

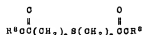
好ましいキレート化チタン化合物は、2がイソプロピル基のもの、又は2個の2が一緒になつて

15

変わる1セットの標準色と比較することによつて決定される。数が大きいはど色は濃くなる。

本発明に有用な添加剤は、キレート化チタン化合物に可溶性であつて、(1)チオアルカン酸のエステル、(2)ジ-tert-ブチルフェノール含有化合物、(3)有機ホスファイト、及び(4)前記の(3)と(4)との混合物からなる群から選ばれる物質である。本明細書で用いる「可溶性である」という用語の範囲には、完全に溶解するもののほかに、一部溶解する物質も含まれる。

式



(式中のR⁹は炭素数1~15のアルキル基であり、そしてaは1~4の整数である)で表わされるチオアルカン酸のエステルは本発明にとつて有用である。これらのエステルの中には、例えば3, 3'-ジブチルチオジプロピオネート、ジメチルチオジプロピオネート、ジエチルチオジプロピオネート及びジラウリルチオジプロピオネート

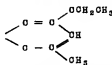
17

特開58-71951(5)

1, 3-プロパンジオキシ基を形成しているものである。好ましいキレート化基は式



を有するアセチルアセトナト基、及び式



を有するエチルアセトアセトナト基である。好ましいキレート化チタン化合物は1, 3-プロパンジオキシ-ビス(エチルアセトアセト)チタンであり、最も好ましい化合物はジイソプロポキシ-ビス(エチルアセトアセト)チタンである。

13以下のガードナーカラーを有するキレート化チタン化合物は、ガードナーカラーが5又はそれ以下の合格シリコンエラストマー組成物を生じる。ガードナーカラーは、ASTM D 1544に記載のように、試料の色を透明から黄色を経て褐色に

16

のように市販されているものが多い。

チオアルカン酸のエステルは、色がないこと及び使用されるキレート化チタン化合物に対する溶解度を基準にして選ばれる。完全に溶解しないエステルを用いることも可能であつたが、貯蔵中の変色防止の効果が充分であるとはいへなかつた。好ましいチオアルカン酸エステルは3, 3'-ジブチルチオジプロピオネートである。

また、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、1, 6-ヘキサメチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)及びチオジエチレン-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)からなる群から選ばれるジ-tert-ブチ

18

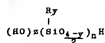
ことができる。ジアルカンジオールは、化学量論量においてジアルコキシシタン化合物に加えられる。減圧下に混合物を加熱して副生物のアルコールを除去すると共に、反応完結を促進する。生成物を水分にさらさないようにして貯蔵する。(a)に属する種々のキレート化チタン化合物を製造する別の方法は、前掲の各文献に記載されている。

(a)及び(b)を含む、上記定義した組成物の利用について説明するに當り、この組成物をチタン含有組成物と称することにする。

本発明は、(I)ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、(II)平均2.01~4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物、及び(a)キレート化されたチタン酸媒からなるエラストマー組成物において、前記のチタン含有組成物を用いることを包含するものである。キレート化されたチタン酸媒自体の代りに本発明の組成物を用いることにより、シリコンエラストマー組成物の腐食が防止される。

この種のシリコン系エラストマー組成物に用

いられるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、25℃において少なくとも0.025 Pa・sの粘度を有し、かつ、平均式



(式中、 x は1~1.01の平均値を有し、 n は1.99~2の平均値を有し、 x 及び n の合計は3に等しく、 R はいずれも炭素数1~18の一個の炭化水素基、ハロゲン化された一価の炭化水素基及び一価のシアノアルキル基からなる群から選ばれ、そして n は整数である)を有する。 R がメチル基であるのが望ましい。

用いられるシラン又はシラン混合物は、平均式



(式中、 R は前記と同義である)を有する。 R^1 はいずれも炭素数5以下の一価のハロ脂肪族炭化水素基(酸素に対して α -位にハロゲン化を含まないもの)及び一価の脂肪族炭化水素基からなる群から選ばれる。 m の値は0~3であり、組成物

23

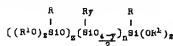
中のシランの合計量を基準にして0~1.99の平均値を有する。 m が0又は1の値を有するシランを用いた場合には、このシランは架橋結合剤として作用する。 m の値が2であるときには、シランは二官能性であつて連鎖延長剤として作用する。シリコンエラストマー組成物が硬化性であるためには、 m の平均値は0~1.99でなくてはならず、約1.0が好ましい平均値である。好ましいシランはメチルトリメトキシシランである。

現在公知の市販されている一包袋型迅速硬化シリコン系エラストマー組成物の多くは、キレート化チタン化合物を酸媒として用いている。この種の硬化性シリコンエラストマー組成物及びそれらの製法については、1967年8月1日付でワイエンベルグに対して発行された米国特許第3,334,067号、1970年3月10日付のマザリー(Matherly)の同第3,499,859号、1972年9月5日付のスミス及びハミルトン・ジュニアの同第3,689,454号、1973年1月2日付のスミス及びピアズの同第3,708,457

号、ならびに1975年12月16日付のジモーリン(Dumoulin)の同第3,926,896号に開示されている。これらの特許明細書は、すべて本発明の組成物が役に立つシリコン系エラストマー組成物とそれらの製造法を教示している。

水分を除いた条件下においては安定であるが、水分にさらすと硬化するシリコンエラストマー組成物の製造方法は、実質的に水分が除かれた条件下において、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンと、平均2.01~4個のアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物と、キレート化チタン酸媒とを混合することからなる。これらの成分を混合すれば、相互反応が生じて水分除外条件下で安定であつて、長期の保存が可能な物質が得られる。しかし、この物質は水分、例えば大気中の水分にさらされると、数分ないし数時間の間に自然に硬化してゴム状の物質になる。水分の不存在下、これらの3種類の成分を混合して形成される生成物の性質は正確には不明である。しかし、シラン(II)のアルコキシ基が(I)のヒドロキ

シランと反応することにより、次の構造



を有するシロキサンが生成され、同時にアルコールが除去されるものと考察される。このシランは、水分に融れると加水分解を起こしやすいので、混合及びその後の混合物の貯蔵中、水分を除くように注意すべきである。(I)に含まれる塩基結合ヒドロキシシラン1モル当たり少なくとも1.0モルのシラン(I)が含まれるのが望ましい。シランの使用量上限値は厳密に考えなくてよい。充填剤又は安定剤のような他の成分にまじり、又は貯蔵中にまじれど恐れのある偶発的な水分の存在に起因するゲル化から赤を保護するためには、1.0モル以上のシランを用いることが望ましい。

水分にさらした際の硬化時間を適切にするためには1.00重量部の(I)に対して少なくとも0.1重量部のキレート化タタン化合物が生じるのに充分な量の本発明のタタン含有化合物を含ませるべき

27

わめて高水準量は、不必要にコスト高となるうえ、添加剤による希釈が原因となつて物理的性状の劣化を招く。0.2～0.8重量部の量が好きましい。

添加剤(II)のジ-tert-ブチルフェノールの使用量もそれほど厳密なものではない。シリコーンエラストマー組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン1.00重量部の基準にして、0.015～5重量部の水準で添加剤(II)を用いれば、貯蔵中の褐色防止に有効であろう。0.1～0.5重量部の量が好きましい。

シリコーンエラストマー組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン1.00重量部の基準にして、0.001～1重量部の量における添加剤(III)である、前記の式で示される有機ホスファイトは、貯蔵中における着色を有効に防止する。0.01～0.2重量部の量が好きましい。

シリコーンエラストマー組成物に所望される成分(IV)及び(V)の量が決まれば、本発明のタタン含有組成物中における(IV)対(V)の割合が決まる。好ましいタタン含有組成物は、1.00重量部のサイツポ

である。1.0重量部又はそれ以上の多量のキレート化タタン化合物を用いることはできるが、大量に用いてもそれだけの効果はない。好ましい量は0.5～2.5重量部の範囲内である。

従来用いられたキレート化タタン化合物の代りに本発明のタタン含有組成物を用いるならば、タタン含有組成物中に含まれる添加剤によつて、シリコーンエラストマー組成物の着色が抑制される。シリコーンエラストマー組成物における添加剤の所要量は、少なくとも過ばれる添加剤、過ばれるキレート化タタン化合物の量及び性質、ならびに許容されうる変色の程度によつて異なる。添加剤の量を多くすれば、貯蔵中の色の変化は少なくなる。

添加剤(II)のチオアルカン酸エステルの使用量はそれほど厳密に考える必要はない。組成物に含まれるポリジオルガノシロキサン1.00重量部を基準にして、0.05重量部といった低水準の添加剤をシリコーンエラストマー組成物に含ませれば有効であると考えられる。添加剤1.0部といったき

28

ロキシビス(エチルアセトアセト)タタンと1.0重量部のジ(ステアシル)ペンタエリトリールジホスファイトとを混合して得られる生成物である。

本発明の別の組成物は、タタン含有組成物〔キレート化タタン化合物(a)と添加剤(b)とが含まれる〕とシラン又はシラン混合物(c)とを混合して製造される。それらは実質的に水分の不存在下において混合される。タタン含有組成物に加えらるるシランの量は、1.00重量部のキレート化タタン化合物(a)を基準にして1.0～2.0000重量部の範囲でよい。好ましい成分を用いた場合、シランの量はキレート化タタン化合物(a)1.00重量部に対して1.00～1.0000重量部とすることができる。個々のシリコーンエラストマー組成物に用いる場合のタタン含有組成物に含まれる(a)に対するシラン又はシラン混合物(c)の重量比については、シリコーンエラストマー組成物の最終配合において所望される相対的な各原料の配合量と一致するようにこれを選ぶことができる。

シリコンエラストマー組成物を製造する方法については、実質的に水分にさらされないようにする点を除いては、ほかに臨界的要素をなすものはない。ポリジオルガノシロキサン及び充填剤を他の成分、例えばタリープ防止硬化剤その他の充填剤等と共に混合するのが望ましい。このベース混合物を加熱し、及び(又は)減圧下に置くことにより、存在するいつさいの水分を除去する。次に乾燥ベース混合物をシラン(I)及び添加剤を加えたチタン含有組成物(II)と組合せる。(I)及び(II)と混合したうえ、樹脂ミックスをベース混合物と混合する方法により、任意の他の成体添加剤を好都合に加えることが可能である。シラン(I)、キレート化チタン化合物(II)、及び添加剤(III)は、上記以外の任意の所望の順序で、また個別にも、あるいは混合物としても添加することができる。

シリコンエラストマー組成物には、他の成分、例えばシリコンゴムに通常用いられる充填剤、光増白剤を製造するためのタリープ防止硬化剤、ジユロメーター値を下げるための可塑剤、及び圧縮

永久変形防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤や難燃剤といった特定の性状を改善するための成分を含ませることができる。これらの添加成分に伴って膨脹可能な水分を導入しないように注意を払うてはならない。また、金属の電気化学序における銅から始まってマンガンに終わるまでの範囲内の金属のカルボン酸塩、アルコキシド及び(又は)キレートと小割合量で含ませることにより、エラストマー組成物を変性して硬化時間を短縮させることもできる。

本発明による改良されたシリコンエラストマー組成物は、組成物が透明もしくは半透明の場合、又は炭色の場合に特に有用である。この種のシリコンエラストマー組成物において、キレート化チタン酸そのものの代りに本発明のチタン含有組成物を用いることにより、貯蔵中における着色又は紫色を防止すること又は遅らせることができる。これらのシリコンエラストマー組成物は、コーキング用、被覆用に有用であり、接着剤としても、また電気絶縁材としても有用である。

3 1

以下に示す実施例は単に説明を目的としたものであつて、前記特許請求の範囲の欄に連法に記載された本発明を限定するものと理解すべきでない。例中に記載の値はすべて重量部である。ジユロメーター値はASTM D 2240により、また引張り強度及び伸び率はASTM D 412により測定した値である。Meはメチル基を我わし、Etはエチル基を我わす。

例 1

種々の添加剤を用いて一包装性の腐食硬化シリコンゴムを製造し、貯蔵中における黄色の形成が防止できるか否かを測定した。

ドウ短キナー内で、25℃の粘度が13.5 Pa・sのヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部、約200 mm²/gの表面積を有するヒュームドシリカ10部、及び25℃の粘度が0.5 Pa・sであり、約4.5重量部のヒドロキシル基を含むヒドロキシル末端封鎖ポリメチルフェニルシロキサン1.5部を混合してベース混合物を製造した後、3本ロール式ミルに1回通した。次にこの

3 2

混合物をポリエチレン製のチューブに詰めて脱気した。

メタルトリメトキシシラン8部、ジイソボロキシービス(エチルアセトアセト)チタン2部及び表1に記載の量における各添加剤を混合し、チューブ内の前記混合物に加えた。本質的に水分を除外した条件下において、樹脂結合剤、酸媒及び添加剤を一様に混ぜ合せ、チューブ内のベース混合物に加えた。すべての成分を混合した後、再びチューブの脱気処理を行った。チューブを24時間室温に放置してから脱気を行った。

室温で1時間経過後、エラストマー組成物の若干をチューブから面の上に出し、約1.5 mmの厚さの板にそれをのびし、23℃及び相対湿度50%において硬化させて試料スラブを製造した。別のチューブを70℃で4週間エージングして貯蔵時のエージング作用を促進した後、前記のように試料スラブを製造して色の測定に供した。

室温で1週間後に製造した試料スラブの色を観察し、また物理的性状について試験した。

室温で1週間エージングした後で硬化させた試

料と、70℃で4週間エージングした後で酸化させた試料について色の变化を比較した。試料を観察し、表1に示すようにそれらの色を記録した。またいくつかのスラブについては、イリノイ州スカーのサージエント・ウェルヒ・サイエンティフィック社 (Sargent-Welch Scientific Co.) から供給されたヘリツジガーダーナ (Hellige-Gardner) 比色計を用いて色の比較を行った。

この過程には、透明から濃褐色までの色相の目録がついており、透明が1の数で示され、数が多くなるにつれて色が濃くなる。6～7の脱取り値は明確な灰色であり、2～5はほとんど透明である。合色と目される当初の色はガーダーナカラーの2又はそれ以下である。2～4の色の变化は許容されるが、5又はそれ以上の色は不合格である。

表に示した色の順序(最も灰色のものから並べて)は、アイボリー、淡アイボリー、帯黄色、炭灰色、黄色、鮮黄色、黄灰色、サーモン及び褐色である。

例 2

35

りも少し強いことを意味する。「黄」というのは対照例よりも色がうすいことを意味する。「同」というのは対照と同じ色という意味である。「僅血紅」はきわめて強い紅色をいう。「黒」は黒い色をいう。「褐」は褐色を意味する。「濃褐」は濃褐色である。1週間経過後の色を試料の当初の色と比較した。

沈殿の傾向性は、わずかに沈殿(「微沈殿」)、若干沈殿(「稍々沈殿」)及び著しい沈殿(「多沈殿」)として表に示す。

例 4

一連の包摂性窒素酸化シリコン系エラストマー組成物を製造し、用いた添加剤の添加方法による着色防止性能を比較した。

25℃における粘度が約4.0 Pa・sのヒドロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン30部、25℃における粘度が約5.0 Pa・sのヒドロキシ末端封鎖ポリジメチルシロキサン70部、例1のポリメタルフェニルシロキサン1.5部及び例1のヒュームドシリカ14部を混合し、例1の手法

ポリメタルフェニルシロキサンを5部用いた以外は、例1にならつてベース混合物を製造した。ベースをいくつかに分け、それぞれ表2に記載の添加剤を用いて例1のように触媒含有物とした。例1と同じように、種々の組成物をチューブにつめ、エージングを施し、そしてスラブを製造したうえ試験した。結果を表2に示す。

例 3

添加剤各1.57ミルモルを2gのジシプロポキシビス(エチルアセトアセタト)ナタン及び2gのメタルトリメトキシランと混合することにより、多数の添加剤について、一包摂性窒素酸化シリコン系エラストマー組成物における有効性の有無をふるい分けた。水分を除いた条件下において、窒素で1週間5種別の混合物を貯蔵してから、不安定の兆候を観察した。結果を表3に示す。色が濃くなったり、沈殿したりしないものは好適な添加剤といえる。

当初の色は添加剤を含まない対照試料と比較した。表中のわずかに強い(「微強」)は、対照よ

36

に従つてベース混合物を製造した。

メタルトリメトキシラン9部、ジシプロポキシビス(エチルアセトアセタト)ナタン2部、ジブチル鉛ジオクテート0.02部及び $(CH_3O)_3Si(CH_3)_3HNO_3 \cdot 0.2$ 部からなる混合物を用い、例1の方法にならつて上記ベース混合物の第1部分に触媒を含ませて試料1を得た。

キレート化ナタン触媒に代えて、ジシプロポキシビス(エチルアセトアセタト)ナタン90重量%とジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイト10重量%を含むナタン含有組成物を用いた以外は同様の混合物を用いて前記と同様にベース混合物の第2部分に触媒を含ませて試料2を得た。チタネートに添加剤を混合して製造した上記のナタン含有組成物は、9～10のガーダーナカラーを有していた。

キレート化ナタン化合物の製造過程において、下記に述べる方法で添加剤を加えた以外は第2部分と同じようにして、前記ベース混合物の第3部分に触媒を含ませて試料3を得た。

14の三つ口丸底フラスコに温度計、攪拌機及び添加漏斗をとりつけ、正の窒素压力下に保つた。フラスコ内の23.8gのテトラシプロポキシシタネートに35.53gのジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトを加えた。次に添加漏斗から21.1gの $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{CH}_3\text{COOH})$ を41分に亘つて添加した。温度は49℃に上昇した。反応混合物を1夜室温に静置したが顕著な変化はなかつた。次いで50℃に加熱し、68℃の温度で減圧下に揮発性成分を除去した。室温に冷却したところ、生成物はレモン・黄色の軟状物質であつたが、後に固化した。このシタネート・添加剤混合物のゲードナー値は10であつた。

上記の各シリコンエラストマー組成物のチューブを次にエージングし、表4に示すエージング期間経過後の硬化性状及び色の比較を行つた。各エージング期間が経過した後、例1におけると同じようにスラブを製造して試験を行つた。結果を表4に示す。

キレート化チタン触媒のみを含むチューブは、

39

ス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとの混合物であつた。添加剤の使用量は、キレート化チタン化合物に対する多として表5に示すとおりである。

キレート化チタン触媒の代りに、キレート化チタンに本例で製造した表5に示す添加剤を加えたものを触媒とした以外は、例4におけると同じように一連の一包装性の高温硬化シリコン系エラストマー組成物を製造した。触媒入りのシリコンエラストマー組成物を入れたチューブを、例1におけると同じようにエージングし、試験用スラブとなし、そして試験した。種々のスラブの色及び物理的性状は表5に示すとおりであつた。

添加剤を高水準で含むスラブは色の変化が少なかった。混合添加剤のB及びCがA単体よりも上まわる利点を示すことはなかつた。

例 6

例4におけると同じ組成の2種の同じようなシリコンエラストマー組成物を製造した。最初の

50℃で12週間エージングした際に許容不能な程度に着色した。添加剤を含ませたチューブの方は、50℃で17週間エージングを施した後でも許容しうる色を依然として有していた。添加剤を含むスラブの引張り強度の初期の引張強度に対する保量多は高水準に保たれていた。

例 5

キレート化チタン触媒であるジシプロポキシ-ビス(エチルアセトアセト)チタンに対して種々の量の添加剤を加えたときの効果を調べてみた。

ジシプロポキシ-ビス(エチルアセトアセト)チタンの新しい試料を製造した。製造後直ちに種々の添加剤の量を変えてキレート化チタン触媒と混合し、貯蔵時の着色を防止してみた。添加剤Aはジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトであつた。添加剤Bは、付随的成分として約1重量%のトリシプロパノールアミンを含む以外は添加剤Aと同じものであつた。添加剤Cは2重量部の添加剤Aと1重量部のテトラキ

40

組成物にはキレート化チタン触媒1部を加えて触媒含有組成物にした。次の組成物には、同じキレート化チタン触媒1部に0.1部のジ(ステアリル)ペンタエリトリールジホスファイトと0.1部のテトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとの混合物を加えたものを触媒として混ぜた。70℃で2週間チューブにエージングを施してから、例1におけると同じように試料スラブを製造した。添加剤混合物を含む材料で製造したスラブは変色しなかつたが、添加剤を含ませなかつた対照試料は変色した。

表 1

| 添加剤 | 量(部) | 色 | | ガードナーカラー | |
|--|---------------|--------|---------|----------|---------|
| | | 1週間/室温 | 4週間/70℃ | 1週間/室温 | 4週間/70℃ |
| なし* | - | アイボリー | 黄色 | 2-3 | 5-6 |
| Na ₂ BO ₃ * | 0.25 | アイボリー | 黄色 | 3-4 | 5-6 |
| NaOMe* | 0.08 | アイボリー | 黄色 | 2-3 | 6-7 |
| 過酸化ベンゾイル* | 0.44 | 灰黄色 | 黄褐色 | 3-4 | 8-9 |
| (EtO) ₂ P | 0.26 | アイボリー | 黄アイボリー | 2-3 | 3-4 |
| 4,4'-チオビス(6-テトラブチル メタレゾール)* | 0.56 | サーモン | 褐色 | 12-13 | 12-13 |
| 3,5'-ジドデシルチオジプロピオネ ート | 0.81 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 2-3 |
| 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル フェノール | 0.58 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 3-4 |
| 4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベ ンゾフェノン* | 0.61 | 鮮黄色 | 黄色 | 7-8 | 9-10 |
| テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ -tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェ ニル)プロピオネート)メタン | 0.42 | アイボリー | 黄アイボリー | 2-3 | 3-4 |
| 2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフ ェノン* | 0.56 | 鮮黄色 | 黄色 | 8-9 | 10-11 |
| (EtO) ₂ P/テトラキス(メチレン-3 -(3',5'-ジ-tert-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル)プロピオネ ート)メタン | 0.14/ 0.21 | アイボリー | 黄アイボリー | 2-3 | 4-5 |

* 比較例

(43)

表 2

| 添加剤 | 量(部) | 色 | | ガードナーカラー | |
|--|-------------|--------|---------|----------|---------|
| | | 1週間/室温 | 4週間/70℃ | 1週間/室温 | 4週間/70℃ |
| なし* | - | アイボリー | 黄色 | 1-2 | 5-6 |
| Na ₂ BO ₃ * | 0.2 | アイボリー | 黄色 | 2-3 | 5-6 |
| NaOMe* | 0.2 | アイボリー | 黄褐色 | 1-2 | 8-9 |
| 過酸化ベンゾイル* | 0.2 | 灰黄色 | 黄褐色 | 3-4 | 7-8 |
| 3,5'-ジドデシルチオジプロピオネ ート | 0.2 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 2-3 |
| 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェ ノール | 0.2 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 3-4 |
| テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ- tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)メタン | 0.2 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 3-4 |
| トリイソギンホルスファイト | 0.2 | アイボリー | 黄褐色 | 1-2 | 4-5 |
| トリイソギンホルスファイト/テトラキス (メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブ チル-4'-ヒドロキシフェニル)プロ ピオネート)メタン | 0.1/ 0.1 | アイボリー | 黄アイボリー | 1-2 | 2-3 |
| ジ(ステアрил)ペンタエリトリートルジ ホスファイト | 0.2 | アイボリー | アイボリー | 1-2 | 2-3 |
| ジ(ステアрил)ペンタエリトリートルジ ホスファイト/テトラキス(メチレン- 3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4' -ヒドロキシフェニル)プロピオネート) メタン | 0.1/ 0.1 | アイボリー | アイボリー | 1-2 | 1-2 |

* 比較例

(44)

表 5

| 添 加 剤 | 量 | 色 | | 沈殿状態 | 通 否 |
|------------------------------------|-------|-----|-------|------|-----|
| | g | 当 初 | 1ヶ月後 | | |
| な し* | - | - | 変化なし | - | - |
| Na ₂ SO ₃ * | 0.20 | 微 黄 | 変化なし | 微沈殿 | 否 |
| NaOMe* | 0.072 | 微 黄 | 変化なし | 微沈殿 | 否 |
| 過酸化ベンゾイル* | 0.45 | 黄 | 紅 - 褐 | 稍々沈殿 | 否 |
| (EtO) ₂ P | 0.26 | 同 | 変化なし | - | 通 |
| 4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル メタクレゾール)* | 0.55 | 極濃紅 | - | - | 否 |
| 5, 3'-ジオクタデシルチオジプロピ オネート* | 1.07 | 黄 | 変化なし | 多沈殿 | 否 |
| 5, 3'-ジドデシルチオジプロピオネ ート | 0.81 | 黄 | 変化なし | 微沈殿 | 通 |
| ジフェニルアミン/アセトン生成物* | 0.36 | 黒 | 変化なし | - | 否 |
| 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチ ルフェノール | 0.40 | 微 黄 | 変化なし | - | 通 |
| 重合トリメチルジヒドロキノリン* | 0.27 | 褐 | 変化なし | - | 否 |

(45)

表 5 (続き)

| 添 加 剤 | 量 | 色 | | 沈殿状態 | 通 否 |
|---|------|-----|------|------|-----|
| | g | 当 初 | 1ヶ月後 | | |
| α,ω-ジ-β-ナフチル-p-フェ ニレンジアミン* | 0.57 | 微 褐 | 変化なし | 多沈殿 | 否 |
| 4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキ シベンゾフェノン* | 0.60 | 微 黄 | 変化なし | - | 否 |
| 重合1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4- トリメチルキノリン* | 0.27 | 微 褐 | 変化なし | 微沈殿 | 否 |
| テトラキス[メタレン-3(3, 5- ジ-tert-ブチル-4'-ヒ ドロキシフェニル)プロピオネ ート]メタン | 0.42 | 同 | 変化なし | 稍々沈殿 | 通 |
| 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジ メトキシベンゾフェノン* | 0.43 | 紅 色 | 変化なし | 微沈殿 | 否 |
| 2-ヒドロキシ-4-メトキシベン ゾフェノン* | 0.36 | 微 黄 | 変化なし | - | 否 |

* 比較例

シーラントにおいては鮮黄色になる

(46)

表 4

| エージング | 試料 | ジュロメーター値 | 引張り強度 (MPa) | 伸び率 (%) | 200% モジュラス (MPa) | 引張り強度の 保留率 | ガードナーカラー |
|-------------|----|----------|----------------|------------|------------------------|---------------|----------|
| 1週間 室温 | 1* | 30 | 2.09 | 498 | 0.91 | - | 2-3 |
| | 2 | 28 | 1.57 | 477 | 0.78 | - | 1-2 |
| | 3 | 30 | 1.50 | 461 | 0.77 | - | 2-3 |
| 1週間 50℃ | 1* | 24 | 1.99 | 485 | 0.90 | 95 | 2-3 |
| | 2 | 20 | 1.50 | 469 | 0.77 | 96 | 1-2 |
| | 3 | 23 | 1.55 | 481 | 0.76 | 103 | 2-3 |
| 4週間 50℃ | 1* | 25 | 1.60 | 526 | 0.76 | 76 | 3-4 |
| | 2 | 24 | 1.22 | 537 | 0.65 | 78 | 2-3 |
| | 3 | 21 | 1.22 | 515 | 0.64 | 81 | 2-3 |
| 12週間 50℃ | 1* | 17 | 0.48 | 249 | - | 23 | 6-7 |
| | 2 | 16 | 0.40 | 178 | - | 25 | 2-3 |
| | 3 | 17 | 0.42 | 222 | - | 28 | 2-3 |
| 17週間 50℃ | 1* | - | - | - | - | - | 6-7 |
| | 2 | - | - | - | - | - | 1-2 |
| | 3 | - | - | - | - | - | 2-3 |
| * 比較例 | | | | | | | |

(47)

表 5

| 線加明 | 重例 | ガードナーカラー | 物理的性状 | | | | 50℃で4週間エージングしたとき | | | |
|-----|-----|----------|--------------|--------------|----------|------|------------------|----------|-----|----------|
| | | | ジュロメーター 値 | 引張り強度 MPa | 伸び率 % | MPa | MPa | 伸び率 % | MPa | 伸び率 % |
| | | | | | | | | | | |
| A | 0.5 | 4-5 | 24 | 1.49 | 458 | 1.16 | 450 | | | |
| | 1.0 | 4-5 | 27 | 1.65 | 546 | 1.31 | 420 | | | |
| | 3.0 | 1-2 | 26 | 1.54 | 505 | 1.45 | 552 | | | |
| | 5.0 | 1-2 | 25 | 1.47 | 209 | - | - | | | |
| | | | | | | | | | | |
| B | 1.0 | 4-5 | 27 | 1.54 | 452 | 1.03 | 468 | | | |
| | 5.0 | 1-2 | 25 | 1.32 | 446 | 1.12 | 479 | | | |
| C | 0.5 | 4-5 | 25 | 1.59 | 504 | 1.07 | 463 | | | |
| | 1.0 | 4-5 | 26 | 2.07 | 505 | 1.06 | 470 | | | |
| | 3.0 | 2-3 | 28 | 1.55 | 542 | 1.02 | 465 | | | |
| | | | | | | | | | | |

* 硬化後先立50℃で9週間エージングした後で硬化させたときの組成物の色